

Peroxide-vulcanisable fluorine-contg. elastomer material - contg. fluoro-elastomer with iodine and/or bromine in mol., organic peroxide, polyfunctional cpd. and active carbon powder

Publication number: DE4023657

Publication date: 1991-01-31

Inventor: ABE MASATOSHI (JP); MIZUIDE FUMIYO (JP)

Applicant: NIPPON MEKTRON KK (JP)

Classification:

- international: **C08K3/04; C08K5/14; C08K3/00; C08K5/00;** (IPC1-7):
C08K3/04; C08K5/00; C08K5/14; C08K5/36; C08L27/12

- european: C08K3/04; C08K5/14

Application number: DE19904023657 19900725

Priority number(s): JP19890192260 19890725

Also published as:



JP3056545 (A)

Report a data error here

Abstract of DE4023657

Peroxide-vulcanisable, fluorine-contg. elastomer material (I) contains a fluoroelastomer with iodine and/or bromine in the mol. (II), an organic peroxide, a polyfunctional cpd. (III) and active carbon powder (IV). ADVANTAGE - Addn. of (IV) gives vulcanised prods. with improved strength and lower permanent set w.r.t. prior-art peroxide-vulcanisable fluoroelastomers, and prevents the evolution of toxic MeI or MeBr etc. during hot-vulcanising.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 4023657 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 23 657.9
㉑ Anmeldetag: 25. 7. 90
㉒ Offenlegungstag: 31. 1. 91

㉓ Int. Cl. 5:
C08L 27/12

C 08 K 5/14
C 08 K 3/04
C 08 K 5/36
C 08 K 5/00
// C08F 14/18,14/16
(C08K 5/00,5:10,5:12,
5:20,5:3492,
5:521)C08J 3/24

DE 4023657 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
25.07.89 JP 192260/89

⑦1 Anmelder:
Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler
von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw., 8000
München

⑦2 Erfinder:
Abe, Masatoshi; Mizuide, Fumiyo, Kitaibaraki,
Ibaraki, JP

⑤4 Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse

Eine peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse, welche ein fluorhaltiges Elastomer mit Jod und/oder Brom im Molekül, ein organische Peroxid, eine polyfunktionelle Verbindung, Aktivkohlepulver und, falls notwendig, eine schwefelhaltige, als Gummiadditiv geeignete Verbindung enthält, und eine Verringerung der bleibenden Verformung der Vulkanisationsprodukte wirksam verhindert.

DE 4023657 A1

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft eine peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse, insbesondere eine peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse, die ein fluorhaltiges Elastomer mit Jod und/oder Brom im Molekül und ein organisches Peroxid enthält.

Vernetzung fluorhaltiger Elastomere durch organisches Peroxid wird als weitaus besseres Verfahren betrachtet als die konventionelle Vernetzung, wie durch Polyolvernetzung, Polyaminvernetzung usw., da das durch organisches Peroxid vernetzte Produkt eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Maschinenöl, Lösungsmitteln usw. aufweist. Als fluorhaltige, durch organisches Peroxid vernetzbare Elastomere, sind von den Anmeldern dieser Erfindung und anderen solche vorgeschlagen worden, die sowohl Jod und Brom bzw. Jod oder Brom im Molekül enthalten, (US-PS 47 74 302; JP-OSen 62-232 407, 53-125 491, 60-221 409, 59-20 310, 62-260 807 und 63-308 008; japanische Patentanmeldung 54-1585 usw.).

Die oben erwähnte JP-OS 63-308 008 offenbart z. B. die Zufügung von Ruß, Siliziumdioxid, Ton, Talk, Diato-meenerde, Bariumsulfat usw. als Additiv zum fluorhaltigen Elastomer, die resultierenden Vulkanisierungsprodukte aus dem fluorhaltigen Elastomer und dem Additiv weisen jedoch nicht immer eine ausreichende bleibende Verformung auf.

Ein Ziel der Erfindung ist es, eine peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse zur Verfügung zu stellen, die in der Lage ist, die bleibende Verformung der vulkanisierten Produkte zu verbessern.

Die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in einer peroxidvulkanisierbaren fluorhaltigen Elastomermasse, die ein fluorhaltiges Elastomer mit Jod und/oder Brom im Molekül, ein organisches Peroxid, eine polyfunktionelle Verbindung, Aktivkohlepulver und vorzugsweise eine schwefelhaltige Verbindung, wie bislang als Gummiadditiv benutzt, enthält.

Fluorhaltige Olefine, die den Hauptteil eines fluorhaltigen Elastomers mit Jod und Brom im Molekül zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung darstellen, weisen vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatome auf und schließen beispielsweise Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Pentafluorpropen, Chlortrifluorethylen, Methylperfluorvinylether, Ethylperfluorvinylether, n- oder Isopropylperfluorvinylether, n-, Iso- oder t-Butylperfluorvinylether, n- oder Isoamylperfluorvinylether, Perfluor(methylvinylether), Perfluor(ethylvinylether), Perfluor(n- oder isopropylvinylether), Perfluor(n-, iso- oder t-butylvinylether), Perfluor(n- oder isoamylvinylether), Perfluor(propoxypropylvinylether) usw. ein, wovon mindestens eines hauptsächlich verwendet wird. Neben den vorgenannten Verbindungen können Vinylfluorid, Trifluorethylen, Perfluorocyclobuten, Perfluor(methylcyclopropen), Hexafluorisobuten, 1,2,2-Trifluorstyrol, Perfluorstyrol usw. verwendet werden.

Diese fluorhaltigen Olefine können auch mit mindestens einer olefinischen Verbindung mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie fluorhaltigen Dienen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen copolymerisiert werden.

Die olefinische Verbindung weist 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf und schließt beispielsweise Olefine, wie Ethylen, Propylen, Buten, ungesättigte Vinylderivate, wie Vinylacetat, sowie Alkylvinylether, wie Methylvinylether, Ethylvinylether, ein und wird im allgemeinen mit einem Anteil von ca. 0,1 bis ca. 50 Mol.% im fluorhaltigen Elastomer copolymerisiert.

Das fluorhaltige Dien weist 4 bis 8 Kohlenstoffatome auf und schließt beispielsweise Perfluor-1,3-butadien, Perfluor-1,4-pentadien, 1,1,2-Trifluor-1,3-butadien, 1,1,2-Trifluor-1,4-pentadien, 1,1,2,3,3-Pentafluor-1,4-pentadien, Perfluor-1,7-octadien, Perfluordivinylether, Perfluorvinylperfluorallylether, Vinylperfluorallylether, Perfluorvinylvinylether usw. ein.

Vorzugsweise wird das fluorhaltige Dien mit einem Anteil von nicht mehr als 1 Mol.% im fluorhaltigen Elastomer copolymerisiert. Wenn mit einem Anteil über ca. 1 Mol.% copolymerisiert wird, tritt im Copolymer-Elastomer beträchtliche Gelierung ein, wodurch sich die Verarbeitbarkeit (Fließeigenschaften) und die Dehnung der vulkanisierten Produkte verschlechtern.

Spezifische fluorhaltige Olefin-Copolymere schließen beispielsweise Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-Copolymer, Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen-Terpolymer, Tetrafluorethylen-Vinylidenfluorid-Perfluor(methylvinylether)-Terpolymer, Tetrafluorethylen-Vinylidenfluorid-Perfluor(propylvinylether)-Terpolymer, Tetrafluorethylen-Perfluor(propoxypropylvinylether)-Copolymer, Tetrafluorethylen-Perfluor(methylvinylether)-Copolymer, Tetrafluorethylen-Propylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Pentafluorpropen-Quaternärcopolymer, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-Perfluor(methylvinylether)-Quaternärpolymer, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Hexafluorisobuten-Terpolymer, Tetrafluorethylen-Cyclohexylvinylether-Copolymer, Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen-Terpolymer, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen-Methylperfluorvinylether-Terpolymer, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen-n-Butylperfluorvinylether-Terpolymer, Vinylidenfluorid-Methylperfluorvinylether-Perfluor(methylvinylether)-Terpolymer, Tetrafluorethylen-Methylperfluorvinylether-Perfluor(methylvinylether)-Terpolymer, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Tetrafluorethylen-Methylperfluorvinylether-Quaternärcopolymer, Tetrafluorethylen-n-Butylperfluorvinylether-Perfluor(methylvinylether)-Terpolymer, Vinylidenfluorid-n-Butylperfluorvinylether-Copolymer, Tetrafluorethylen-Propylen-n-Butylperfluorvinylether-Terpolymer, Tetrafluorethylen-Vinylidenfluorid-Propylen-n-Butylperfluorvinylether-Quaternärcopolymer usw. ein.

Die Polymerisationsreaktion der fluorhaltigen Olefine oder der fluorhaltigen Olefine mit den vorgenannten Comonomeren wird gemäß bekannten Verfahren durchgeführt, z. B. Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspo-

lymerisation.

Wenn die Polymerisationsreaktion in der Gegenwart einer jod- und bromhaltigen Verbindung, einer jodhaltigen oder einer bromhaltigen Verbindung durchgeführt wird, werden Jod und/oder Brom in die fluorhaltigen Olefin-Copolymere eingeführt, um Vernetzungspunkte für die Vernetzung mit dem organischen Peroxid zu bilden.

Die jod- und bromhaltige Verbindung ist eine gesättigte oder ungesättigte lineare oder aromatische Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel:



worin R eine Fluorkohlenwasserstoff-, Chlorfluorkohlenwasserstoff-, Chlorkohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffgruppe und n und m 1 oder 2 und vorzugsweise jeweils 1 sind. Die lineare jod- und bromhaltige Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt beispielsweise

1-Brom-2-jodperfluorethan, 1-Brom-3-jodperfluorpropan, 1-Brom-4-jodperfluorbutan, 2-Brom-3-jodperfluorbutan, 3,4-Dibrom-1-jod-1,1,2,2,4,4-hexafluorbutan, 3-Brom-4-jodperfluorbuten-1, 2-Brom-4-jodperfluorbuten-1, usw.

ein. Die aromatische jod- und bromhaltige Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt beispielsweise Monojodmonobrom-, Dijodmonobrom-, Monojoddibrom-, (2-Jodethyl)- und (2-Bromethyl)-substituierte Benzole usw. an verschiedenen Substitutionspositionen ein. Diese jod- und bromhaltigen Verbindungen verbinden sich im allgemeinen mit den fluorhaltigen Olefin-Copolymeren an den Moleküleenden, um fluorhaltige Elastomere zu ergeben, die auf wirksame Weise zur Vernetzung befähigt sind. Zu diesem Zweck werden ca. 0,001 bis ca. 5 Gew.%, vorzugsweise ca. 0,01 bis ca. 3 Gew.%, der jod- und bromhaltigen Verbindung, bezogen auf Jod und Brom, mit den fluorhaltigen Olefin-Copolymeren vereinigt.

Als jodhaltige Verbindung werden aromatische Verbindungen oder perfluoraromatische Verbindungen, polysubstituiert mit Jodatomen oder Jodalkylgruppen, z. B. der Jodethylgruppe, in einem Verhältnis von ca. 0,001 bis ca. 5 Gew.%, vorzugsweise ca. 0,01 bis ca. 3 Gew.%, bezogen auf das Jod im fluorhaltigen Elastomer, oder Jod-substituierte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, fluoraliphatische Kohlenwasserstoffe oder chlorfluoraliphatische Kohlenwasserstoffe in einem Verhältnis von ca. 0,001 bis ca. 10 Gew.%, bezogen auf das Jod im fluorhaltigen Elastomer, verwendet.

Als bromhaltige Verbindung werden aromatische Verbindungen oder perfluoraromatische Verbindungen, polysubstituiert mit Bromatomen oder Bromalkylgruppen, z. B. der Bromethylgruppe, in einem Verhältnis von ca. 0,001 bis ca. 5 Gew.%, vorzugsweise ca. 0,01 bis ca. 3 Gew.%, bezogen auf das Brom im fluorhaltigen Elastomer, oder Brom-substituierte gesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe in einem Verhältnis von ca. 0,001 bis ca. 10 Gew.%, bezogen auf das Brom im fluorhaltigen Elastomer, oder bromhaltige Olefine in einem Verhältnis von ca. 0,05 Gew.% oder mehr, im allgemeinen ca. 0,3 bis ca. 1,5 Gew.%, bezogen auf das Brom im fluorhaltigen Elastomer, verwendet. Ferner können 3- oder 2-Bromperfluorpropylperfluorvinylether usw. ebenfalls verwendet werden.

Das fluorhaltige Elastomer mit einer jod- und/oder bromhaltigen Komponente im Molekül kann durch ein organisches Peroxid vernetzt werden. Das organische Peroxid schließt mit ein: z. B.

Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Di-t-butylperoxid, Dikumylperoxid, Di-t-butylkumylperoxid, 1,1-Di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(alpha,alpha-dimethylbutylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(alpha,alpha-dimethylbutylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexin-3, 1,3-Bis(t-butylperoxydiisopropyl)benzol, alpha,alpha-Bis(t-butylperoxy-m-isopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, t-Butylperoxybenzoat, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, n-Butyl-4,4-di(t-butylperoxy)valerianat, t-Butylperoxy-3,3,5-trimethylcapronat usw.

Im allgemeinen werden ca. 0,1 bis ca. 15 Gew.-Teile, vorzugsweise ca. 0,5 bis ca. 5 Gew.-Teile des organischen Peroxides pro 100 Gew.-Teilen des fluorhaltigen Elastomers verwendet.

Die polyfunktionelle Verbindung ist eine polyfunktionelle Verbindung, die in der Lage ist, die mechanische Festigkeit und die bleibende Verformung zu verbessern, wie Tri(metha)allylisocyanurat, Tri(metha)allylcyanurat, Triallyltrimellitat, N,N'-m-Phenylbismaleinimid, Diallylphthalat, Tris(diallylamin)-s-triazin, Triallylphosphit, (Di)ethylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat usw. Etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-Teile der polyfunktionellen Verbindung werden pro 100 Gew.-Teilen des fluorhaltigen Elastomers eingesetzt.

Aktivkohlepulver oder eine schwefelhaltige Verbindung, wie sie bislang als Gummiadditiv eingesetzt wurde, kann, wie zuvor vorgeschlagen, auch zusammen mit diesen beiden Arten von organischen Peroxiden verwendet werden.

Aktivkohlepulver, hergestellt durch Verbrennung von Kokosnußschalen, Kohle, Holzkohle, Holz, Petrolpech usw. als Rohmaterialien mit nachfolgender Aktivierung, ist allgemein bekannt und zeichnet sich durch eine hohe Adsorptionsfähigkeit aus. Im Hinblick auf die Adsorptionsfähigkeit, Partikelgröße (ca. 5 bis 300 mesh, vorzugsweise 150 mesh oder weniger), Zugänglichkeit usw. wird in der vorliegenden Erfindung das Aktivkohlepulver vorzugsweise aus Kokosnußschalen, Holzkohle und Holz als Rohmaterialien hergestellt. Es kann Aktivkohlepulver mit verschiedenen pH-Werten verwendet werden (die pH-Werte werden folgendermaßen bestimmt: Aktivkohlepulver wird zu kochendem Wasser gegeben, gerührt und die Mischung stehen gelassen, nach Abkühlung und Filtration wird der pH-Wert des Filtrats bestimmt). Es wird vor allem ein Aktivkohlepulver mit einem pH-Wert zwischen ca. 7 und 12, vorzugsweise 9 und 11, eingesetzt.

Etwa 1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise ca. 5 bis 15 Gew.-Teile, des Aktivkohlepulvers werden pro 100 Gew.-Teile des fluorhaltigen Elastomers verwendet. Unterhalb 1 Gew.-Teil besteht kein ausreichender Effekt

zur Vermeidung der Bildung von toxischen Gasen und die bleibende Verformung der vulkanisierten Produkte ist nicht ausreichend, wogegen oberhalb 30 Gew.-Teilen die Festigkeit im Normalzustand vermindert ist.

Die vorliegende fluorhaltige Elastomermasse enthält die vorherigen jeweiligen Bestandteile als notwendige Komponenten und vorzugsweise weiterhin eine schwefelhaltige Verbindung, wie sie bislang als Gummiadditiv benutzt wurde.

Als schwefelhaltige Verbindung, wie sie bislang im allgemeinen als Gummiadditiv benutzt wurde, kommen z. B. die folgenden Verbindungen in Frage, wobei ca. 0,1 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise ca. 0,5 bis 2 Gew.-Teile der schwefelhaltigen Verbindung pro 100 Gew.-Teilen des fluorhaltigen Elastomers verwendet werden.

- (1) Thioharnstoffe:
N,N'-Diphenylthioharnstoff, N,N'-Diethylthioharnstoff, Trimethylthioharnstoff, Tributylthioharnstoff, Tetramethylthioharnstoff, Tetraethylthioharnstoff, 1,3-Bis(dimethylaminopropyl)-2-thioharnstoff usw.
- (2) Thiazole:
2-Mercaptobenzothiazol oder sein Natriumsalz, Zinksalz oder Cyclohexylaminsalz, Benzothiazoldisulfid, 2-(4'-Morpholinodithio)benzothiazol usw.
- (3) Thiurame:
Tetramethylthiuramdisulfid, Tetraethylthiuramdisulfid, Tetrabutylthiuramdisulfid, Tetramethylthiurammonosulfid, Pentamethylthiuramdisulfid usw.
- (4) Dithiocarbamate:
Zinksalze, Natriumsalze, Kupfersalze, Eisensalze, Tellursalze, Nickelsalze, Piperidinsalze usw. der Dimethyldithiocarbaminsäure, Diethyldithiocarbaminsäure, Dibutyldithiocarbaminsäure, N-Ethyl-N-phenyldithiocarbaminsäure, Dibenzoyldithiocarbaminsäure, N-Pentamethylendithiocarbaminsäure usw.
- (5) Xanthogenate:
Zinkbutylxanthogenat, Zinkisopropylxanthogenat usw.
- (6) Benzimidazole:
2-Mercaptobenzimidazol oder sein Zinksalz, Benzyl Diazabicycloammoniumsalz, Benzyltriphenylphosphoniumsalz, 2-Mercaptomethylbenzimidazol usw.
- (7) Oxazoline:
2-Mercaptobenzoxazolin oder sein Zinksalz usw.
- (8) Sulfenamide:
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid usw.

Die Masse wird durch Mischung der oben erwähnten Verbindungen mit anderen Additiven, z. B. einer Füllsubstanz wie Ruß, einem Verstärkungsmittel, einem Weichmacher, einem Gleitmittel, einem Prozeßadditiv, Pigment usw., bereitet; falls erforderlich mittels irgendeiner der üblichen Mischverfahren, wie Walzenmischen, Knetmischen, Banburymischen, Lösungsmischen usw.

Im allgemeinen wird MT-Ruß als Ruß verwendet, auch andere Ruße, wie FT-Ruß, SRF-Ruß, FEE-Ruß, SAF-Ruß usw., können verwendet werden. Es werden nicht mehr als 50 Gew.-Teile, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-Teile Ruß pro 100 Gew.-Teilen des fluorhaltigen Elastomers zur Verbesserung der Festigkeit und der bleibenden Verformung verwendet.

Die Masse wird im allgemeinen folgendermaßen vernetzt: Zunächst wird eine primäre Vernetzung bei ca. 100 bis ca. 250°C für ca. 1 bis ca. 120 Minuten durchgeführt, anschließend eine sekundäre Vernetzung bei ca. 150 bis ca. 250°C für 0 bis ca. 30 Stunden.

Die vorliegende peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse kann nicht nur das Auftreten von toxischen Gasen, wie Methyljodid, Methylbromid usw., bei der Wärmevernetzung des fluorhaltigen Elastomers mit Jod und/oder Brom im Molekül durch organisches Peroxid verhindern, sondern kann ebenso effektiv die Verringerung der bleibenden Verformung des Vulkanisationsproduktes dank Zufügung einer nicht so oft als Gummiadditiv verwendeten Aktivkohle vermeiden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele beschrieben.

Bezugsbeispiel

1500 ml deionisierten Wassers und 7,5 g Ammoniumperfluorooctanoat wurden in einen Autoklaven mit einem Nettofassungsvermögen von 3 l gegeben und der Innenraum des Autoklaven wurde mit einer Gasmischung aus Vinylidenfluorid/Hexafluorpropen/Tetrafluorethylen in einem Molverhältnis von 42 : 38 : 20 gründlich gespült. Anschließend wurde der Innendruck mit dieser Gasmischung auf 12 bar Überdruck (gauge) erhöht und dann 4 g 1-Bromo-2-jodoperfluoroethan injiziert. Die Innentemperatur wurde unter Rühren auf 80°C erhöht, wobei der Innendruck auf 16 bar Überdruck stieg.

0,5 g in 20 ml deionisiertem Wasser gelöstes Ammoniumpersulfat wurde zugefügt, wobei die Polymerisationsreaktion gestartet wurde. Da der Innendruck während des Fortschreitens der Reaktion abnahm, wurde der Druck, sobald er auf 15 bar Überdruck abgesunken war, wieder mit der Gasmischung von Vinylidenfluorid/He-

xafluorpropen/Tetrafluorethylen in einem Molverhältnis von 58 : 20 : 22 auf 16 bar Überdruck eingestellt. Die Polymerisation wurde bei gleichen Bedingungen fortgesetzt, bei einem Druck zwischen 15 und 16 bar Überdruck. Nach 24 Stunden wurde das nicht-umgesetzte Gasgemisch aus dem Autoklaven gespült, wobei die Polymerisationsreaktion zum Erliegen kam.

Eine 5%ige wäßrige Kaliumalaunlösung wurde zu der erhaltenen wäßrigen Suspension hinzugefügt, wobei die gebildeten Polymere ausflockten. Die ausgeflockten Polymere wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 468 g gummiartiges Copolymer mit einem molaren Copolymerisationsverhältnis der drei Komponenten von 58 : 25 : 17 und $[\eta] = 0,68$ (in Aceton bei 35°C) erhalten wurden.

Beispiele 1 bis 5

100 Gew.-Teile des in obigem Bezugsbeispiel erhaltenen fluor-, jod- und bromhaltigen Elastomers, 15 Gew.-Teile MT-Ruß, 10 Gew.-Teile Triallylisocyanurat (Konzentration: 60%), 3,75 Gew.-Teile 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan (Konzentrat: 40%), 3 Gew.-Teile Bleioxid, 1 Gew.-Teil einer schwefelhaltigen Verbindung (8-Benzyl-1,8-diazabicyclo[5,4,0]undecensalz von 2-Mercaptobenzimidazol) und 5 Gew.-Teile Aktivkohlepulver (Partikelgröße: weniger als 150 mesh) mit verschiedenen pH-Werten wurden durch Walzenmischung zu einer fluorhaltigen Elastomermasse verarbeitet. Die Masse wurde vulkanisiert und zu Blättern und P-24 O-Ringen durch primäre Vulkanisation bei 180°C für 10 Minuten und sekundäre Vulkanisation bei 200°C für 22 Stunden geformt.

Die physikalischen Vulkanisierungseigenschaften der Blätter wurden nach HIS K-6301 bestimmt, die Messung der bleibenden Verformung der O-Ringe wurde unter einer Bedingung von 25%iger Verformung bei 200°C für 70 Stunden gemessen.

(Aktivkohlepulver)

Beispiel 1: pH 5,0

Beispiel 2: pH 6,3

Beispiel 3: pH 7,4

Beispiel 4: pH 10,2

Beispiel 5: pH 9,9

Vergleichsbeispiel 1

In Beispiel 1 wurde die Menge von MT-Ruß auf 20 Gew.-Teile geändert und es wurde kein Aktivkohlepulver verwendet.

Beispiele 6 bis 10

In den Beispielen 1 bis 5 wurden 1,5 Gew.-Teile 1,1-Bis(α,α -dimethylbutylperoxy)cyclohexan anstelle von 3,75 Gew.-Teilen 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan (Konzentration: 40%) verwendet, wobei die primäre Vulkanisation bei 150°C für 10 Minuten ausgeführt wurde.

Vergleichsbeispiel 2

In Beispiel 6 wurde die Menge an MT-Ruß auf 20 Gew.-Teile geändert und es wurde kein Aktivkohlepulver verwendet.

Beispiele 11 und 12

In den Beispielen 4 und 5 wurde keine schwefelhaltige Verbindung verwendet.

Vergleichsbeispiel 3

In Beispiel 11 wurde die Menge an MT-Ruß auf 20 Gew.-Teile geändert und es wurde kein Aktivkohlepulver verwendet.

Beispiele 13 und 14

In den Beispielen 4 und 5 wurde die Menge an MT-Ruß und Aktivkohlepulver entsprechen auf 10 Gew.-Teile geändert und es wurde keine schwefelhaltige Verbindung verwendet.

Beispiele 15 und 16

In den Beispielen 4 und 5 wurde die Menge an Aktivkohlepulver auf 20 Gew.-Teile geändert und es wurde weder MT-Ruß noch eine schwefelhaltige Verbindung verwendet.

Beispiel 17

In Beispiel 4 wurde die Menge an Aktivkohlepulver auf 20 Gew.-Teile geändert und es wurde kein MT-Ruß verwendet.

Die Ergebnisse der Messungen aus den vorangegangenen Beispielen und Vergleichsbeispielen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Beispiel	Härte (JIS-A)	100% Elasti- zitätsmodul (kg/cm ²)	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	Dehnung (%)	Bleibende Verformung (%)
Beispiel 1	80	107	195	207	46
Beispiel 2	76	86	180	212	42
Beispiel 3	76	82	187	222	37
Beispiel 4	75	82	191	228	32
Beispiel 5	74	67	170	235	33
Vergleichsbeispiel 1	72	56	187	224	60
Beispiel 6	76	62	145	450	54
Beispiel 7	73	38	134	494	50
Beispiel 8	72	38	140	484	50
Beispiel 9	70	36	131	491	48
Beispiel 10	70	36	146	404	45
Vergleichsbeispiel 2	69	27	222	414	58
Beispiel 11	74	69	195	232	31
Beispiel 12	73	62	190	240	28
Vergleichsbeispiel 3	71	51	246	261	35
Beispiel 13	74	68	182	222	28
Beispiel 14	74	65	185	232	26
Beispiel 15	75	75	170	248	33
Beispiel 16	74	72	168	252	34
Beispiel 17	75	53	158	312	35

Patentansprüche

1. Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein fluorhaltiges Elastomer mit Jod und/oder Brom im Molekül, ein organisches Peroxid, eine polyfunktionelle Verbindung und Aktivkohlepulver enthält.
2. Vernetzbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Elastomer mit Jod und/oder Brom im Molekül ein fluorhaltiges Olefin-Copolymer ist, welches durch Polymerisationsreaktion fluorhaltiger Olefine in Gegenwart einer gesättigten oder ungesättigten, geradlinigen oder aromatischen Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel $RB_{n-1}I_m$, worin R eine Fluorkohlenwasserstoff-, eine Chlorfluorkohlenwasserstoff-, eine Chlorkohlenwasserstoff- oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist und n und m 1 oder 2 sind, hergestellt wurde.
3. Vernetzbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Elastomer, das Jod im Molekül enthält, ein fluorhaltiges Olefin-Copolymer ist, welches durch Polymerisationsreaktion fluorhaltiger Olefine in Gegenwart einer jodsubstituierten aromatischen Verbindung, einer perfluoraromatischen Verbindung, eines gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs, eines fluoraliphatischen Kohlenwasserstoffs oder eines chlorfluoraliphatischen Kohlenwasserstoffs hergestellt wurde.
4. Vernetzbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Elastomer, welches Brom im Molekül enthält, ein fluorhaltiges Olefin-Copolymer ist, welches durch Polymerisationsreaktion von fluorhaltigen Olefinen in Gegenwart einer bromsubstituierten aromatischen Verbindung, einer perfluoraromatischen Verbindung, eines gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs hergestellt wurde.
5. Vernetzbare fluorhaltige Elastomermasse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Jod und/oder Brom enthaltende fluorhaltige Elastomer Jod und/oder Brom in einem Zusammensetzungsverhältnis von 0,001 bis 10 Gew.% enthält.
6. Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 15 Gew.-Teile organisches Peroxid auf 100 Gew.-Teile des fluorhaltigen Elastomers mit Jod und/oder Brom enthält.
7. Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 20 Gew.-Teile einer polyfunktionellen Verbindung auf 100 Gew.-Teile des fluorhaltigen Elastomers mit Jod und/oder Brom enthält.
8. Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

Aktivkohlepulver mit einem pH von 5 bis 12 enthält.

9. Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 30 Gew.-Teile Aktivkohlepulver auf 100 Gew.-Teile des fluorhaltigen Elastomers mit Jod und/oder Brom enthält.

10. Peroxidvulkanisierbare fluorhaltige Elastomermasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein fluorhaltiges Elastomer mit Jod und/oder Brom im Molekül, ein organisches Peroxid, eine polyfunktionelle Verbindung, eine schwefelhaltige, als Gummiadditiv geeignete Verbindung, und Aktivkohlepulver enthält. 5

11. Vernetzbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltige Verbindung Thioharnstoff, Thiazol, Thiuram, Dithiocarbamat, Xanthogenat, Benzimidazol, Oxazolin oder Sulfenamid ist. 10

12. Vernetzbare fluorhaltige Elastomermasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 5 Gew.-Teile der schwefelhaltigen Verbindung auf 100 Gew.-Teile des fluorhaltigen Elastomers mit Jod und/oder Brom verwendet werden. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

• • •

– Leerseite –

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.